

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3

### АМИНОБОРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л.И. Ворончихина, О.Е. Журавлев, А.М. Суворова

Тверской государственный университет  
Кафедра органической химии

Синтезированы аминокоборатные комплексы, различающиеся структурой аминной компоненты и изучены их ингибирующие свойства при защите Ст. 3 в нейтральной среде.

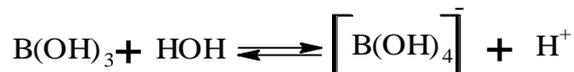
**Ключевые слова:** борная кислота, амины, комплексообразование, коррозия, ингибирование.

DOI 10.26456/vtchem2019.4.15

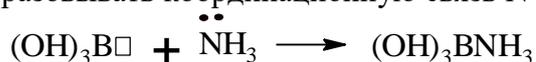
Известно, что комплексы ортоборной кислоты с алифатическими аминами применяется на практике в качестве ингибиторов коррозии черных металлов и их сплавов, стимуляторов роста растений, бактерицидов, моющих средств для очистки металлической поверхности от масел и жировых загрязнений [1-5]. В последнее время наметилась тенденция использования органических боратов для защиты водяного охлаждения. Введение этих соединений в воду не требует сложного оборудования и контроля, что экономически выгодно.

В целях получения и расширения ассортимента качественно новых ингибиторов коррозии черных металлов, биостимуляторов, лекарственных препаратов, моющих средств и т. д. в настоящей работе проведены исследования по синтезу и изучению ингибиторных свойств комплексов борной кислоты с аминами, различающимися структурой радикала. Цель исследования – изучение влияния структуры аминной компоненты в аминокоборатах на их ингибиторные свойства при защите стали Ст. 3 в нейтральной среде.

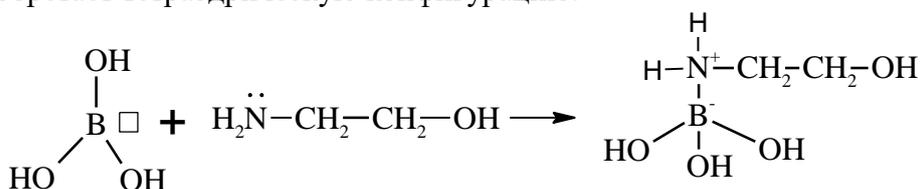
В качестве исходных соединений использовали ортоборную кислоту и амины, содержащие в структуре различные заместители. Борная кислота – очень слабая кислота. Константы диссоциации равны:  $K_{a1}=5,8 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_{a2}=4 \cdot 10^{-13}$ ,  $K_{a3}=4 \cdot 10^{-11}$ . Кислотные свойства в водном растворе обусловлены образованием ионов  $H^+$  по реакции:



При комплексообразовании борная кислота может выступать как кислота Льюиса и образовывать координационную связь  $N \rightarrow B$ :



В основном это связано с координационной ненасыщенностью бора, имеющего вакантную р-орбиталь, и стремлением бора заполнить ее за счет неподеленной электронной пары донора – азота. В этом случае бор выступает в качестве акцептора. Образование координационной связи  $N \rightarrow B$  приводит к изменению координационных чисел бора и азота с 3 до 4, упрочнению связи и к стабилизации полученных комплексов; подобные комплексы более устойчивы к гидролизу [6]. Геометрия молекул при этом существенно меняется: плоский трехвалентный бор становится четырехквалентным и приобретает тетраэдрическую конфигурацию:



В настоящей работе синтез аминокборатов проводили двумя способами: в стандартных условиях в водной среде, при эквимольном соотношении кислоты и амина и без растворителя при сплавлении компонентов. Известны различные методы синтеза аминокборатов: синтез в водных растворах, синтез из расплавов и гидротермальный синтез, однако каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки [7-8]. Несмотря на то, что в литературе нет единого мнения относительно того, как протекает реакция между борной кислотой и аминами, можно считать, что образование координационной связи  $N \rightarrow B$  является более предпочтительнее нежели отщепление протона слабой кислоты для образования соли аммония. В данном случае движущей силой реакции является стремление бора пополнить дефицит электронной плотности и приобрести устойчивую октетную оболочку.

В качестве аминной компоненты при синтезе аминокборатов были использованы следующие соединения: 2-аминоэтанол,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (1), 2-(N,N-диметиламино)этанол,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (2), 2-(N,N-диэтиламино)этанол,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (3), диэтиламин,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  (4) и их комплексы с борной кислотой: борат 2-аминоэтанола (5), борат 2-(N,N-диметиламино)этанола (6), борат 2-(N,N-диэтиламино)этанола (7), борат диэтиламина (8).

О химическом взаимодействии между борной кислотой и аминами в системе борная кислота-амин-вода при эквимолярном соотношении кислоты и амина во всех случаях наблюдается выделение теплоты, резкое увеличение растворимости борной кислоты, а также появление желтой окраски раствора, причем наблюдается увеличение интенсивности окраски во времени.

При стоянии на воздухе реакционная масса превращается в аморфное вязкое вещество, происходит частичная дегидратация и на поверхности образуются полимерные пленки; комплексы хорошо растворимы в воде и не растворимы в спирте, ацетоне и эфире. По своему агрегатному состоянию аминоборатные комплексы отличаются от классических борорганических координационных соединений с нейтральными молекулами, которые являются кристаллическими твердыми веществами с резкой температурой плавления, например, аммиакат триметилбора,  $(\text{CH}_3)_3\text{B}^-\text{N}^+\text{H}_3$   $T_{\text{пл.}} = 56^\circ\text{C}$  [9].

Строение синтезированных комплексов подтверждено данными ИК-спектров. В ИК-спектре соединения 1 полосы валентных колебаний гидроксильной и аминогруппы лежат в области  $3400\text{-}3200\text{ см}^{-1}$ , для соединения 4 одна полоса валентных колебаний NH-группы наблюдается при  $3250\text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектрах всех соединений наблюдаются полосы валентных и деформационных колебаний C–H связей:  $2850\text{-}2820\text{ см}^{-1}$   $\nu_{\text{C-H}}$ ,  $1450\text{-}1400\text{ см}^{-1}$   $\delta_{\text{C-H}}$ . В ИК-спектрах комплексов в области  $700\text{-}1400\text{ см}^{-1}$  наблюдается ряд интенсивных полос, характерных для связей B–O, B–OH; полоса при  $1000\text{-}1100\text{ см}^{-1}$  согласно литературным данным [10] соответствует колебаниям связи B–O, где атом бора находится в тетраэдрической конфигурации. На рисунке представлен ИК-спектр соединения 6.

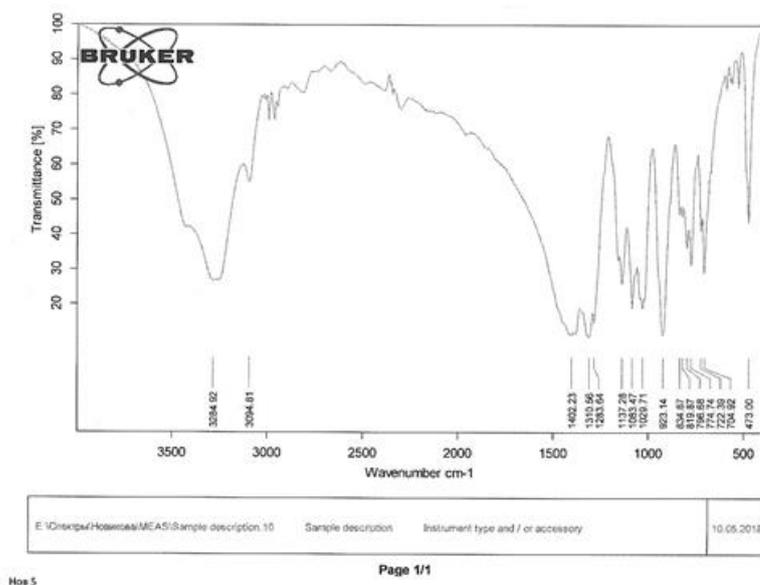


Рис. ИК-спектр бората 2-(N,N-диметиламино)этанола.

Синтезированные в работе комплексы борной кислоты с аминами были испытаны в качестве ингибиторов коррозии черных металлов Ст. 3 в нейтральной среде (дистиллированная вода) в сравнении с индивидуальными аминами. Необходимо отметить, что комплексы борной кислоты с аминами можно рассматривать как смешанные ингибиторы, тормозящие как катодную, так и анодную реакции.

Борная кислота, ее соли, амины обладают ингибирующими свойствами и сочетание в одной структуре двух функций должно приводить к синергическому эффекту, поскольку в защите принимает участие и катион, и анион, в отличие от неорганических солей борной кислоты. Наличие семиполярной связи  $N \rightarrow B$  в аминокборатах обеспечивает диссоциацию молекулы в нейтральной среде.

Коррозионные исследования проводились по стандартной методике гравиметрических исследований [11]. Использовали пластинки Ст. 3 размером  $120 \times 10 \times 1$  мм, концентрация ингибитора составляла

$1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, время испытаний 360 часов, температура  $20^\circ\text{C}$ , коррозионная среда – дистиллированная вода. По полученным данным рассчитывали скорость коррозии ( $\rho$ ), коэффициент торможения (ингибиторный эффект)  $\gamma$  и степень защиты (защитное действие)  $Z$ , %:

$$\gamma = \frac{\rho_0}{\rho} \text{ и } Z = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \cdot 100\%,$$

где  $\rho$  и  $\rho_0$  - скорости коррозии в присутствии ингибитора и без него, г/м<sup>2</sup>·ч

Результаты исследования представлены в таблице.

Т а б л и ц а

Ингибиторные свойства аминов и их боратов при защите Ст. 3 в дистиллированной воде.

$C_{\text{инг}} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $t = 360$  часов

| Соединения                     | pH    | $\rho \cdot 10^3$ , г/м <sup>2</sup> ·ч | $\gamma$ | Z, %. |
|--------------------------------|-------|---|----------|-------|
| 1                              | 11,1  | 1,65                                    | 56,25    | 89,51 |
| 2                              | 10,85 | 0,82                                    | 62,53    | 92,83 |
| 3                              | 10,9  | 0,56                                    | 80,25    | 96,92 |
| 4                              | 11,3  | 0,92                                    | 58,35    | 88,32 |
| 5                              | 8,7   | 0,25                                    | 60,25    | 96,23 |
| 6                              | 9,1   | 0,60                                    | 78,31    | 97,82 |
| 7                              | 8,3   | 0,52                                    | 82,31    | 99,52 |
| 8                              | 8,7   | 0,62                                    | 69,25    | 84,32 |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 5,2   | 41,95                                   | 1,23     | 35,28 |
| H <sub>2</sub> O               | 6,9   | 52,35                                   | 1,00     | 0,00  |

Как следует из полученных результатов алифатические амины проявляют защитные свойства, однако их боратные комплексы более эффективны при защите стали Ст. 3 в дистиллированной воде. Алкильные производные 2-аминоэтанола и их боратные комплексы более эффективны по сравнению с незамещенным 2-аминоэтанолом. Это может быть связано с увеличением донорной способности азота за счет +I-эффекта алкильных заместителей, что приводит к упрочнению координационной связи N→B. Диэтиламин менее основной и стерически затрудненный, что возможно снижает его защитные свойства, поскольку эффективность действия ингибиторов связана с их способностью к адсорбции на поверхности металла и созданием защитной пленки.

Повышенная защитная способность замещенных этаноламинов и их комплексов по сравнению с диэтиламином, несмотря на одинаковую геометрическую конфигурацию их молекул (тригональная пирамида, sp<sup>3</sup>-гибридный атом азота) может быть обусловлена наличием гидроксильной группы в структуре радикала как дополнительного активного центра для образования связи с металлом.

Исследования показали, что защитная способность аминокборатов выше по сравнению с защитной способностью аминов, что, вероятно,

объясняется формированием более прочной адсорбционной пленки на поверхности металла за счет адсорбции как катионной, так и анионной компоненты комплекса.

### Выводы

1. Синтезированы аминокоборатные комплексы борной кислоты с алифатическими аминами, различающимися структурой аминной компоненты.
2. Методом гравиметрии изучено защитное действие аминокоборатов на коррозионное поведение стали Ст. 3 в нейтральной среде. Установлено, что комплексы проявляют больший защитный эффект по сравнению с борной кислотой и аминами как индивидуальными ингибиторами.
3. Повышенное защитное действие комплексов с алкильными производными борной кислоты 2-аминоэтанола вероятно связано с упрочнением координационной связи N→B вследствие возрастания электронной плотности на атоме азота за счет +I-эффекта алкильных заместителей.

### Список литературы

1. Михайлов В. И., Скворцов В. Г., Ершов М. А., Грибков А. М., Иванов С. А. Ингибирование коррозии стали в нейтральной среде аминспиртами и их боратами // Журнал «Коррозия: материалы и защита». – М.: Наука и технологии, 2008. - № 5. – С. 29 – 32.
2. Хайдарова Г. Р. Ингибиторы коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования // Современные проблемы науки и образования. – Пенза: Издат. Дом «Академия естествознания», 2014. - № 6. – С. 286 – 294.
3. Искужина Р. Р. Новые фунгициды на основе боратов // Известия Самарского научного центра РАН. 2011. Т. 13. № 5. С. 58 – 60.
4. Искужина Р. Р., Галиахметов Р. Н., Мустафин А. Г. // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17. № 3. С. 1253 – 1257.
5. Скворцов В. Г. Аминокоборатные комплексы и их применение на практике // Сборник материалов I Всероссийской научной конференции с Международным участием «Химия и современность». – Чуваш. Гос. Пед. Ун-т. – Чебоксары: Изд-во ООО «Салика». – 2011. – С. 109 – 117.
6. Алекперов Э. Р. Комплексы бора: Синтез, применение / Э. Р. Алекперов, А. М. Резник. – М.: Изд-во МГУ. 2000. – 208 с.
7. Некрасов И.Я., Григорьев А.П., Григорьева Т.А. и др. Изучение высокотемпературных боратов М.: Наука. 1970. 288 с.
8. Алекперов Э. Р., А. М. Резник // Координационная химия. 1993. Т. 19. № 1. С. 5 – 14.
9. Рохов Ю., Херд Д., Льюис Р. Химия металлоорганических соединений. М.: 1963. 359 с.

10. Ниденцу К., Даусон Дж. Химия боразотных соединений. М.: Мир. 1968, 234 с.
11. Ершов М. А., Камаев Е. В., Скворцов В. Г. // Бутлеровские сообщения, 2013. Т. 35. № 9. С. 14 – 20.

## AMINOBORATY COMPLEXES AS CORROSION INHIBITORS OF FERROUS METALS

L. I. Voronchikhina, O. E. Zhuravlev, A. M. Suvorova

Tver state University  
*Department of organic chemistry*

Aminoboraty was obtained from boric acid and amine, which have different structure and studied as corrosion inhibitors for metals.

**Keywords:** *boric acid, amines, complexation, corrosion, inhibition.*

*Об авторах:*

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, [katerina2410@mail.ru](mailto:katerina2410@mail.ru)

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, [pifchem@mail.ru](mailto:pifchem@mail.ru)

СУВОРОВА Александра Марковна – студентка 5 курса кафедры органической химии Тверского государственного университета.

Поступила в редакцию 11 ноября 2019 г.